

## Elongated object made of a copolymer of carbon monoxide and an olefinically unsaturated monomer

Patent Number: ☐ US5281692 #3  
Publication date: 1994-01-25  
Inventor(s): RUTTEN HENDRIKUS J J (NL)  
Applicant(s):: DSM NV (NL)  
Requested Patent: ☐ EP0472630 (WO9014453), B1  
Application Number: US19910775978 19911031  
Priority Number (s): NL19890001253 19890519  
IPC Classification: C08G67/02  
EC Classification: C08G67/02, C08J5/18, D01F6/30  
Equivalents: AU5733690, DE69014625D, DE69014625T, JP3016855B2, JP4505344T, ☐ NL8901253, NZ233733, ☐ WO9014453, ZA9003808

### Abstract

PCT No. PCT/NL90/00072 Sec. 371 Date Mar. 31, 1991 Sec. 102(e) Date Oct. 31, 1991 PCT Filed May 16, 1990 PCT Pub. No. WO90/14453 PCT Pub. Date Nov. 29, 1990. Elongated object, made of an orientated alternating copolymer of carbon monoxide and an olefinically unsaturated monomer, which has a modulus of elasticity of at least 16 GPa, and a method for the production of objects from an alternating copolymer, orientated by stretching, of carbon monoxide and an olefinically unsaturated monomer, by dissolving the copolymer in a suitable solvent, converting the solution obtained, at a temperature above the dissolving point of the solution, to an object consisting of the solution, converting the object consisting of the solution to a solvent-containing object consisting of the copolymer, completely or partially removing the solvent from the solvent-containing object consisting of the copolymer and stretching at least the object thus obtained, or the solvent-containing object consisting of the copolymer, at elevated temperature, it being possible for the stretching of tapes and films also to take place in two directions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 公表特許公報 (A)

平4-505344

⑩ 公表 平成4年(1992)9月17日

⑩ Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 有	部門 (区分)
C 08 J 5/18	CF J	9267-4F			3 (3)
D 01 F 6/30		7199-3B			
// D 01 F 6/04	B	7199-3B			

(全 12 頁)

⑩ 発明の名称 一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーのコポリマー製の細長い物体およびその製造方法

⑩ 特 願 平2-508446  
⑩ 出 願 平2(1990)5月16日

⑩ 翻訳文提出日 平3(1991)11月18日  
⑩ 国際出願 PCT/NL90/00072  
⑩ 国際公開番号 WO90/14453  
⑩ 国際公開日 平2(1990)11月29日

優先権主張 ⑩ 1989年5月19日 ⑩ オランダ (NL) ⑩ 8901253

⑩ 発 明 者 ルタン, ヘンドリクス・ヨハネ オランダ国6211、ペー・ペー・マーストリヒト、ツヴァネンストラ  
ス・ヨゼフ ート17番  
⑩ 出 願 人 スタミカーボン・ベスローテ オランダ国6167、アー・セー・グリーン、メインウエヒ1番  
ン・フエンノートシヤツブ  
⑩ 代 理 人 弁理士 青 山 蓀 外1名  
⑩ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES  
(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特  
許), SE(広域特許), US

請 求 の 範 囲

1. 弾性率が少なくとも1.8 GPaであることを特徴とする、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの配向交互コポリマー製の細長い物体。
2. 弾性率が少なくとも2.2 GPaであることを特徴とする請求項1記載の物体。
3. 引張り強さが少なくとも1.2 GPaであり、弾性率が少なくとも3.0 GPaであることを特徴とする請求項1または2記載の物体。
4. 引張り強さが少なくとも1.5 GPaであり、弾性率が少なくとも4.0 GPaであることを特徴とする請求項1～3の1つに記載の物体。
5. 引張り強さが少なくとも2.0 GPaであることを特徴とする請求項1記載の物体。
6. コポリマーが一酸化炭素-エテンコポリマーであることを特徴

とする請求項1～5の1つに記載の物体。

7. コポリマーの固有粘度が少なくとも1 dl/gであることを特

徴とする請求項1～6の1つに記載の物体。

8. 延伸により配向している、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの交互コポリマーから細長い物体を製造する方法であつて、

該コポリマーが適当な溶媒に溶解され、

得られた溶液が該溶液の溶解点より高い温度で該溶液からなる物体に転化され、

該溶液からなる物体が、該コポリマーからなる溶媒含有物体に転化され、

全部または一部の溶媒が、該コポリマーからなる溶媒含有物体から除去され、次いで

少なくともこのようにして得られた物体または該コポリマーからなる溶媒含有物体が高温で延伸されることを特徴とする一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの交互コポリマー製の細長い物

## 特表平4-505344 (2)

体の製造方法。

9. コポリマーが一酸化炭素-エチンコポリマーであることを特徴とする請求項8記載の方法。

10. コポリマーの固有粘度が少なくとも1 dl/gであることを特徴とする請求項8または9記載の方法。

11. 溶媒の双極子モーメントが $3 \times 10^{-30}$ クーロン・メートルと $8 \times 10^{-30}$ クーロン・メートルとの間であり、溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータが16 MPa<sup>1/2</sup>と27 MPa<sup>1/2</sup>との間であることを特徴とする請求項8～10の1つに記載の方法。

12. 溶媒がヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール、フェノール、ピロール、2-クロロフェノールおよび3-クロロフェノールからなる群から選択されることを特徴とする請求項11記載の方法。

13. 溶液中のコポリマー濃度が0.5重量%と50重量%との間であることを特徴とする請求項8～12の1つに記載の方法。

14. 溶液中のコポリマー濃度が2重量%と35重量%との間で

において少なくとも0.9 GPaの引張り強さおよび少なくとも3.5 GPaの弾性率を有することを特徴とする、配向した一酸化炭素コポリマー製の物体。

21. 引張り強さが少なくとも0.5 GPaであり、弾性率が少なくとも5 GPaであることを特徴とする請求項20記載の物体。

22. 実施例により実質的に記述され、説明されている方法。

23. 実施例により実質的に記述され、説明されている物体。

あることを特徴とする請求項13記載の方法。

15. ギャル化溶媒が用いられ、溶液からなる物体が溶液のギャル化点より低く冷却されることを特徴とする請求項8記載の方法。

16. 延伸が開始される際に、物体が依然として0.1～10重量%の溶媒を含有していることを特徴とする請求項8～15の1つに記載の方法。

17. 延伸が、少なくとも16 GPaの弾性率を有する物体を得るのに十分な延伸度まで行われることを特徴とする請求項8～16の1つに記載の方法。

18. 延伸が、二軸的に、および少なくとも一方には、その方向において少なくとも0.3 GPaの引張り強さおよび少なくとも3.5 GPaの弾性率を有する物体を得るのに十分な延伸度まで行われることを特徴とする請求項8～16の1つに記載の方法。

19. 引張り強さが少なくとも0.5 GPaであり、弾性率が少なくとも5 GPaであることを特徴とする請求項18記載の方法。

20. 二軸延伸により二方向に配向しており、少なくとも一方

明 細 書

### 一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの

#### コポリマー製の細長い物体およびその製造方法

本発明は、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの配向交互コポリマー製の細長い物体に関する。

欧州特許公開第310,171号は、一酸化炭素COおよび1種またはそれ以上のオレフィン性不飽和成分の交互コポリマーの繊維が溶融コポリマーから紡糸され、延伸により配向した、この種の物体を開示している。

これらの繊維の引張り強さは数多くの用途に適しているが、その弾性率は相違わず他の多くのポリマー繊維がこのような引張り強さに関連して有する値より低い。欧州特許公開第310,171号だけが繊維の曲げ弾性率の値について述べていることに留意すべきである。この弾性率は、通常、矩形の棒状物について、繊維には適

# 特表平4-505344 (3)

用できないASTM標準D790-88のような方法に従って測定される。欧州特許公開第310,171号はこれを詳しく説明していないが、おそらく用語「曲げ弾性率」は、ここでは繊維に対して、ASTM標準D790-89のような上記方法により曲げ弾性率を測定する場合と同様、初期モジュラスではなく、曲線の直線部分における正接モジュラスを要することを示すために用いられている。

それらの比較的低い曲げ弾性率は、公知の繊維を、引張り強さは適当であるが高弾性率が必要な用途には不向きにする。このような用途の例は、複合材料の強化成分および物体の衝撃強さの向上である。

さて、本発明は一酸化炭素およびオレフィン性不飽和成分のコポリマー製の細長い物体を提供するが、その弾性率は少なくとも16 GPa、好ましくは少なくとも22 GPaである。より好ましくは、この物体の引張り強さは少なくとも1.2 GPaであり、弾性率は少なくとも30 GPaであり、特に好ましくは、これらのパラメータは、それぞれ少なくとも1.5 GPaおよび40 GPaである。

は、このコポリマーが少なくとも48 mol%程度のCO単位から構成されていれば、該コポリマーは、やはり交互コポリマーと呼ばれる。欧州特許公開第310,171号に開示されているように、使用されるオレフィン性不飽和成分は、例えば、エタン、プロパンおよびより高級のアルケン類またはその混合物とすることができる。COコポリマーの特性は、使用したオレフィン性不飽和モノマーに依存する。オレフィン性部分におけるエタンの割合が少なくとも95 mol%であるようなCOコポリマーが特に適している。例えばプロパンのような極く少量の他のオレフィン性不飽和モノマーの共重合反応により、同じCO含量を有し、それ以外ではエタンだけが共重合したようなコポリマーに比べてコポリマーの融点がかなり低下する。したがって、好ましくは、この物体は、エタンだけがオレフィン性不飽和成分として存在するCOコポリマーであると理解されるCO-エタンコポリマーからなる。

属すべきことに、配向したCO-エタンコポリマー製の物体は、一般的には250℃と257℃との間にあるCO-エタン出発材料

引張り強さの特定の値に対して、本発明による物体の弾性率は、

コポリマー製の公知の配向物体の場合よりかなり高い。

また、本発明は一酸化炭素およびオレフィン性不飽和成分のコポリマー製の高い引張り強さを有する細長い物体を提供するが、好ましくはこの引張り強さは少なくとも2 GPaである。

細長い物体は、少なくとも一方の寸法が他の方向のうち少なくとも一方における寸法よりもかなり大きいような物体であると理解される。このような物体の例は、繊維、糸、テープおよびフィルムである。本発明による物体は、例えば延伸により、少なくとも一方に配向している。

一酸化炭素とオレフィン性不飽和成分との交互コポリマーは、以下ではCOコポリマーと呼ばれるが、実質的には、一酸化炭素単位と交互に存在するオレフィン性不飽和モノマー単位から誘導される1つの単位から構成されるコポリマーである。したがって、各成分の割合は50 mol%である。また、これは、この種のコポリマーにおいてCO単位が取り得る最大の割合でもある。本発明の枠内で

よりかなり高い融点を有すると思われるが、好ましくはCO-エタンコポリマーは融点が少なくとも265℃であるような程度まで配向している。

m-クレゾール中にて100℃で測定されたCOコポリマーの固着粘度IVは、好ましくは少なくとも1 dl/gである。この種のCOコポリマーを製造する方法は、それ自体、例えば欧州特許公開第121,965号および欧州特許公開第239,145号から公知である。

さらに、本発明は、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの延伸により配向している交互コポリマーからの細長い物体の製造方法に関する。

また、欧州特許公開第310,171号も、この種の方法を開示しているが、該方法では、一酸化炭素、エタンおよび融点220℃の8 mol%プロパン-エタンのコポリマーを、その融点より高い287℃の温度で溶融して繊維を得、207℃の温度で延伸して弾性率15.1 GPaおよび引張り強さ1.4 GPaの繊維を得る。

この方法の欠点は、比較的高い引張り強さを得ることができるとは、  
にもかかわらず、関連する弾性率が低い値しか取り得ないことである  
が、多くの場合、製造された物体が特定の場合に用いることができ  
るかどうかを決定するのは弾性率である。また、特に米国特許第4、  
798,884号、第2欄24～41行に開示されているように、  
融点より高い使用温度ではCOCOPOLYMERの分解および変色が起こ  
ることが予想される。

このため、おそらく欧州特許公開第310,171号のすべての  
実施例では、1種またはそれ以上のオレフィン性不飽和モノマー、  
特にエテン-プロペンCOPOLYMERがCOCOPOLYMER中に組み込まれ  
る。この組み込みにより、熱安定性が向上するが、同時にCOCOPOLYMER  
の融点が著しく低下する。したがって、COCOPOLYMER製の物体の主要な利点の1つ、すなわち耐熱性が失われる。

本発明の更なる目的は、一酸化炭素とオレフィン性不飽和成分と  
のCOPOLYMERから、公知の方法により得ることができるものよりか  
なり高い弾性率を有する配向物体を製造する方法を提供することである。

が見い出されるので、このことはやはり意外である。したがって、  
例えば、溶液からナイロンを紡糸し、紡糸繊維を延伸することが高  
い弾性率の値を与えないことは、ポリマー(Polymer)、1985年、26  
巻、1394～1400頁に掲載されたエフ・ゴゴレフスキー(F. Gogolevsky)  
およびエイ・ジェイ・ペニングス(A. J. Penning)の論文から知  
られている。

本発明による方法の更なる利点は、公知の方法による溶融加工と  
は対照的に、COCOPOLYMERを応用する場合には、分解現象  
が発生しないことである。本発明による方法では、使用されるコ  
POLYMERは、それ製の物体の耐熱性がかなり高いので、好ましくは  
COCOPOLYMERである。

COCOPOLYMER製の融点以下で良好な延伸性を有する物体を得る  
ために、m-クレゾール中にて100°Cで測定されたCOPOLYMERの  
固有粘度 $\eta_{sp}$ は少なくとも1 dl/gである。

本発明による方法の場合、COCOPOLYMERは適当な溶媒に溶解さ  
れる。適当な溶媒はCOCOPOLYMERの融点より低い温度でCOCOPOLYMER

ある。

この目的は本発明により以下のように達成される：

- COPOLYMERを適当な溶媒に溶解し、
- 得られた溶液を該溶液の溶解点より高い温度で該溶媒からなる物  
体に転化し、
- 該溶媒からなる物体を該COPOLYMERからなる溶媒含有物体に転化  
し、
- 溶媒の全部または一部を該COPOLYMERからなる溶媒含有物体から  
除去し、次いで
- 少なくともこのようにして得られた物体または該COPOLYMERからな  
る溶媒含有物体を高温で延伸する。

驚くべきことに、本発明による方法を用いて得られた物体は、延  
伸により特定の強度を得ているのであれば、公知の物体よりかなり  
高い弾性率を有することが見い出される。特に、この方法を融点の  
高い他のポリマー、例えばナイロン、フッ化ポリビニリデンおよび  
ポリエステルに適用しても、この種の有利な結果が得られないこと

ポリマーが均質な溶液を形成するようなものである。一般的には、適  
当な溶媒は双極子モーメントが $3 \times 10^{-30}$ クーロン・メートルと  
 $9 \times 10^{-30}$ クーロン・メートルとの間であり、ヒルデブランド溶  
解度パラメータが $1.8 \text{ MPa}^{-1/2}$ と $2.7 \text{ MPa}^{-1/2}$ との間であるとい  
う条件を満たすことが見い出されており、好ましくはこれらの  
条件を満たす溶媒が用いられる。ヒルデブランド・パラメータの  
定義は、アラン・エフ・エム・バートン(Allan F. M. Barton)によ  
る「溶解度パラメータおよび他の凝集パラメータのCRCハンドブック  
(CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion  
parameters)」(1983年、CRCプレス・インク、8頁)中に見い出す  
ことができる。本願で述べる溶媒および多くの他の溶媒に対する上  
記パラメータの値は、同じ参考文献の186頁以降、および一般的  
に用いられている専門家の文献、例えば「化学および物理のCRC  
ハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)」および「ポ  
リマーハンドブック(Polymer Handbook)」に見い出すことができる。  
非常に好ましくは、ヘキサフルオロ-イソプロパノール、m-クレゾ

ール、フェノール、ピロール、2-クロロフェノールおよび3-クロロフェノールからなる群から選択される溶媒が用いられる。

本発明による方法は、溶液中におけるCOCポリマーの濃度に対して主要な限定を課すことはない。50重量%より高い濃度を有する溶液は、特に高分子量の場合には粘度が高くなるので、取り扱いが困難であるのに対し、非常に低濃度、例えば0.5重量%より低いときは、比較的多量の溶媒を処理しなければならないので、この方法は経済的に非常に不利になる。これらの境界条件に関連して、溶液中におけるCOCポリマーの濃度は、好ましくは0.5重量%と50重量%との間であり、より好ましくは2重量%と35重量%との間である。

得られた溶液は、溶解点より高い温度で、この溶液からなる物体に転化され、次いで、この物体は、COCポリマーからなる溶媒含有物体に転化される。これは、それ自体公知の様々な方法、例えば乾式紡糸または乾式押出成形により行うことができる。この場合、溶液からなる物体が形成され、例えば通風管中に導入される。この

低くないか、あるいはほとんど低くない濃度を有するときには主要な役割を果たし、したがって冷却が役割を果たすことができないような、非溶媒による物体からの溶媒の除去とは別に、非溶媒の物体への浸透により転化が起こると思われる。この形式の転化に適する非溶媒は、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトンおよびトルエンである。乾式紡糸および乾式押出成形の場合や、ストリップまたはロール上での溶液のキャストイングの場合には、溶液からなる物体と非溶媒との間に必要とされる密な接触は、蒸気または噴霧形態の非溶媒を通風管中に、あるいは溶液からなる物体上に通過させることにより行うことができる。湿式紡糸および湿式押出成形の場合、非溶媒は物体を通過させる液槽中に存在していてもよい。非溶媒以外に、この液槽中には、予め抽出剤が存在していてもよい。非溶媒との密な接触は、溶液が紡糸口または押出口を離れる前に、非溶媒を溶液と手早く混合することによっても生じさせることができる。

上記の方法では、冷却の結果として、あるいは溶媒の少なくとも

通風管には、所望であれば、空気または不活性ガスが吹き込まれ、また物体の冷却や溶媒の蒸発、あるいはその両方が行われる。また、湿式紡糸または湿式押出成形を行うこともできる。この場合、溶液からなる物体が形成され、この物体は、通ずるのであれば、小さい空間を通過した後、1個の液槽中へ、あるいは一連の数個の液槽中へ連続的に導入される。この液槽中では、物体の冷却、物体からの溶媒の部分的または完全な抽出、あるいはその両方が同時または連続的に行われる。溶液からなる物体を形成する別の方法は、プレート、ストリップまたはロール上で、溶液をキャストイングすることであり、この場合、溶液からなる物体のCOCポリマーからなる溶媒含有物体への転化は上記の方法の1つにより行うことができる。

溶液からなる物体をCOCポリマーからなる溶媒含有物体に転化する上記公知の方法、すなわち冷却、蒸発または抽出に加えて、溶液からなる物体を、COCポリマーに対して特異的な非溶媒と密に接触させることにより、この転化を行うことができることが確かめられている。この場合、抽出の場合や、非溶媒が物体の温度よりも

一部を除去した結果として、あるいは適当な非溶媒と接触した結果として、あるいはこれら3つの組み合わせの結果として、溶液からなる物体中におけるCOCポリマーの溶解度が減少するので、溶液からなる物体中で、実質的にCOCポリマーからなる相と、その中に組み込まれ、全体的または部分的に溶媒からなる相とへの分離が起こる。したがって、溶液からなる物体は、COCポリマーからなる溶媒含有物体に転化され、この物体は、必要な以後の加工操作において取り扱うことができるほど充分な剛性を有する。

冷却液および/または抽出液として使用される液体は、使用温度において、COCポリマーが溶解しないか、あるいはほとんど溶解しないものである。このような液体の例は、アルコール類、例えばメタノール、エタノールおよびブタノール、および双極子モメントまたはヒルブランド溶解度パラメータが、溶媒について上に示した範囲から外れるような液体である。溶液からなる物体中における上記の相分離が実質的に抽出の結果として起こるのであれば、使用した液体は溶媒と混和しなければならない。

好ましくは、ゲル化溶媒が用いられ、溶液からなる物体は溶液のゲル化点より低く冷却され、高い延伸性により特徴付けられるゲル物体が形成される。溶媒を完全にまたは部分的に除去した後、通すのであれば、延伸には、引張り強さおよび弾性率の実質的な増大が伴う。特に、ビニールはゲル化溶媒として非常に適切であることが見い出される。

上記の公知技術を用いて形成された物体の形状は、使用した技術、それゆえ例えば、溶液がキャストされる表面、または溶液が紡糸または押し出される開口部に依存する。高さが低く幅の広いスリットは、例えばフィルム形状の物体を得るのに非常に適しているが、繊維は口径の小さい円形の開口部を用いて製造することができる。

COCポリマーからなり、所望の高い引張り強さおよび弾性率を有する物体を得るためには、上記の方法工程の1つにおいて得られた物体を延伸しなければならない。部分的な予備延伸は、溶液からなり、紡糸または押出成形用の開口部を離れる物体に延伸応力を加えることにより、予め行うことができる。しかし、予備延伸に関

度より低くなければならない。高温におけるこの延伸の間に、依然として存在する溶媒は、通常、物体から蒸発するが、好ましくは、物体が延伸工程の最後には実質的に溶媒を含有していないように延伸条件が選択される。延伸後に依然として存在する溶媒残留分は、例えば蒸発または抽出、次いで乾燥により、さらに除去することができる。

このようにして得られた物体は、例えば、ゴム、セメントおよび他のマトリクスを用いた複合体中における強化材料として、衝撃強さを向上させるために、一般的には、耐熱性の強繊維、フィルムまたはテープが必要とされる場所で用いることができる。

高い弾性率および高い引張り強さを達成するために、本発明による方法では、細長い物体は、COCポリマーの配向が最大になり、かつ、それに関連して引張り強さおよび弾性率の値が最大になるような手段により、實質的に一方に、特に物体の長さ方向に延伸される。しかし、本発明による方法を用いれば、特定の物体を二方向に延伸し、二軸延伸された物体を得ることも可能である。この目的

はなく、上記の相分離が起こった後、溶媒が完全にまたは部分的に除去されたら、物体は高温で延伸しなければならない。好ましくは、COCポリマーからなる物体は、延伸性を向上することが見い出されていることから、延伸の開始時に、依然として、0.1~10重量%の溶媒を含有している。溶媒の除去は、それ自体公知の方法、例えば蒸発、または使用温度ではCOCポリマーの溶媒ではないが、上記の溶媒と混和するような液体を用いた抽出により行うことができる。

全部または一部の溶媒が除去された物体は、好ましくは、少なくとも1.8 GPaの弾性率を有する物体を得るのに充分な延伸度まで延伸される。この延伸は、高温、特に125℃より高いが、COCポリマーの熱分解が著しい程度で起こる温度より低く、とりわけCOCポリマーの融点より低い温度で行われる。COCポリマーの分解を防止するためには、不活性雰囲気中、例えば真空中で延伸を行うのが有利である。また、物体が依然として溶媒を含有していれば、延伸温度は、COCポリマーがその時の濃度で溶媒中に溶解する温

では、延伸は、二軸的に、かつ、少なくとも一方に、その方向において少なくとも0.3 GPaの引張り強さおよび少なくとも3.5 GPaの弾性率を有する物体を得るのに充分な延伸度まで行われる。好ましくは、二軸延伸が用いられる場合には、物体は、少なくとも一方に、その方向において引張り強さが少なくとも0.5 GPaであり、弾性率が少なくとも5 GPaであるような延伸度まで延伸される。

上記の有利な特性を有するCOCポリマーの二軸延伸物体は、これまで開示されていないものであり、したがって、本発明は、また、二方向に二軸延伸することにより配向しており、少なくとも一方に、少なくとも0.3 GPaの引張り強さおよび少なくとも3.5 GPaの弾性率、好ましくは少なくとも0.5 GPaの引張り強さおよび少なくとも5 GPaの弾性率を有する配向COCポリマーからなる物体に関する。二方向における高い弾性率および引張り強さ、高い融点および優れた遮断特性を含む独特の特性の組み合わせの結果として、これらの二軸延伸物体は、多くの用途、特に包装材料と

## 特表平4-505344 (7)

して過している。第3のモノマーが共重合しているCOCポリマーに比べて、CO-エテンコポリマーの二軸延伸物は、すでに述べた高い融点に加えて、おそらく高い結晶性により生ずると思われる良好な延断特性を有することも見いだされる。

本発明は、以下の実施例により説明されるが、それらに限定されることはない。実施例に示されたパラメータは下記のように測定される。

引張り強さおよび弾性率は、フウィック(Zwick)1425・引張り強さ試験機を用い、締め付け長さ150mmの試験片について、密度21°Cおよび相対湿度85%の環境中で、引張り速度15mm/分を用いて測定される。

配向COCポリマー繊維の応力-歪曲線はASTM標準D780-88の付録1における図X1.1の形状に類似した形状を示すので、この標準による曲げ弾性率の測定に類似して、これらの曲線を解釈する際に、正接モジュラスは初期モジュラスより典型的な値を与える。このことは、欧州特許公開第310,171号の用語「曲げ

トクレーブ中」に導入する。圧力が30バールに達するまでエテンを添加した後、圧力が120バールに達するまで一酸化炭素を添加する。重合温度は20°Cである。

50時間後、圧力を解放し、形成されたCO-エテンコポリマーを濾去し、メタノールで洗浄する。このコポリマーは交互であり、255°Cの融点および9.9dl/gのIVを有する。

### コポリマーB:

交互CO-エテンコポリマーは、コポリマーAと同様に、ただし、さらに0.8mmolのベンゾキノンを経絡溶液に添加し、圧力が80バールに達するまで一酸化炭素を添加することを条件として、80°Cの重合温度で製造される。このコポリマーは250°Cの融点および1dl/gのIVを有する。

### 実施例1

8グラムのコポリマーAを40°Cで100mlのヘキサフルオロイソプロパノールに溶解する。この溶液を直径0.5mmの紡糸穴に通して繊維に紡糸し、通風管中に供給する。通風管中では、溶媒

「弾性率」の使用に関する上記の仮定も裏付けられる。したがって、「弾性率」は、伸びが破断時伸びの80%である時点で測定された正接モジュラスと理解される；実施例では、「Eモジュラス(80%)」と呼ばれる。比較のために、より典型的ではない初期モジュラスも測定結果に与えられ、0~0.4%歪みの範囲内で応力-歪曲線から導出される。

延伸度は試料の延伸後の長さと締め付け長さとの間として定義される。

融点は、デュポン・インスツルメンツ(Dupont Instruments)810・示差走査熱量計を用いて、5°C/分の加熱速度で測定される。

固有粘度IVはm-クレゾール中にて100°Cで測定される。

実施例で使用したCOCポリマーは下記のようにして製造される。

### コポリマーA:

メタノールに溶解した、0.08mmolの酢酸パラジウム、0.08mmolの1,3-ビス(ジフェニルホスフィン)プロパン、および0.16mmolのパラトルエンスルホン酸の経絡溶液を、オー

が急速に蒸発し、繊維が固化する。窒素(N<sub>2</sub>)環境中で24時間乾燥した後、繊維は依然として2.8重量%のヘキサフルオロイソプロパノールを含んでいる。この繊維をN<sub>2</sub>環境中にて、それぞれ20°C、240°Cおよび287°Cで3段階に延伸する。全延伸度、弾性率、引張り強さ、および破断時伸びは、このようにして延伸された数多くの様々な繊維について、表1に与えられている。



特表平4-505344 (8)

表1

延伸度 初期 Eモジュラス 引張り強さ 破断時伸び

モジュラス (80%)

—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)
13	18.2	25.6	1.4	6.3
15	24.2	30.8	1.3	4.6
16	28.5	36.4	1.7	5.5
16	33.3	40.0	1.7	5.2
16	35.4	50.0	2.1	5.1
16	32.1	48.6	1.6	3.8
17	35.3	57.2	2.3	4.7
18	30.5	42.8	1.7	4.5

実施例II

8グラムのコポリマーAを室温で100mlのヘキサフルオロイソプロパノールに溶解する。この溶液を室温で直径0.3mmの紡糸穴からアセトン浴中へ通して繊維に紡糸する。乾燥後、この繊維

して紡糸し、室温にてアセトン浴中で冷却する。抽出し、乾燥した後、繊維の融点は262℃である。これらの繊維を、N<sub>2</sub>環境中にて、18倍の全延伸度まで、それぞれ220℃、240℃および260℃で3段階に延伸する。延伸した繊維の融点は268℃であり、弾性率は38.5GPaである。

実施例IV

10グラムのコポリマーAを120℃で100mlのm-クレゾールに溶解する。この溶液を120℃で直径0.5mmの紡糸穴に通して紡糸し、室温にてメタノール浴中で冷却する。抽出し、乾燥した後、繊維の融点は255℃である。これらの繊維を、N<sub>2</sub>環境中にて、18倍の全延伸度まで、それぞれ220℃および240℃で2段階に延伸する。数多くの試験片についての結果は表3に与えられている。

表3

延伸度 初期モジュラス Eモジュラス 引張り強さ 破断時伸び 融点

ラス (80%) 強さ 伸び

モN<sub>2</sub>環境中にて、それぞれ220℃、240℃および267℃で

3段階に延伸する。数多くの試験片についての結果は表2に与えられている。

表2

延伸度 初期 Eモジュラス 引張り強さ 破断時伸び

モジュラス (80%)

—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)
20	20.6	29.9	0.9	4.1
22	22.4	30.6	1.3	4.7
22	31.5	40.0	1.6	クランプ中で ナベる
22	36.1	57.1	1.4	3.8
26	24.1	35.7	1.2	3.7

実施例III

7グラムのコポリマーAを120℃で100mlのm-クレゾールに溶解する。この溶液を120℃で直径0.5mmの紡糸穴に通

—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)	℃
10	20.0	28.6	1.2	6.9	271
10	21.4	30.3	1.1	9.6	測定せず
12	26.7	41.1	1.6	5.0	273

実施例V

3グラムのコポリマーAを100mlの3-クロロフェノールに溶解する。この溶液を室温でキャストリングして、フィルムを形成する。フィルムが依然として約4%重量の溶媒を含有するまで乾燥した後、乾燥フィルムを、ある方向に、それぞれ180℃および220℃で2段階に延伸する。数多くの試験片についての結果は表4に与えられている。

特表平4-505344 (9)

表4

延伸度	初期 モジュラス	Eモジュラス (80%)	引張り強さ (GPa)	破断時伸び (%)
—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)
10	14.1	16.5	0.83	6.1
11	16.5	18.7	1.0	8.7
12	19.7	22.6	1.22	5.4

実施例VI

2グラムのコポリマーAを100℃で100mlのピロールに溶解する。この溶液をキャストリングしてフィルムを得、急速に冷却してゲルフィルムを得る。メタノールでピロールを抽出し、フィルムを乾燥した後、フィルムの融点は255℃である。このフィルムを幅の狭いストリップに切断し、これらを、それぞれ220℃、240℃および260℃で3段階に延伸する。結果は表5に与えられている。

表5

表6

延伸度	初期モジュラス	Eモジュラス (80%)	引張り強さ (GPa)	破断時伸び (%)	融点 ℃
—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)	℃
7	20.9	26.3	0.89	5.4	268
13	37.0	42.6	1.47	3.9	測定せず
15	32.7	48.4	1.68	3.7	280
15	36.4	44.4	1.51	4.1	276

実施例VII

20mlのヘキサフルオロイソプロパノール中における5グラムのコポリマーBの溶液を室温で平坦なフィルムに圧縮する。アセトンで抽出し、乾燥した後、フィルムを200℃でアフター圧縮する。このアフター圧縮フィルムを、ある方向に、それぞれ220℃および235℃で2段階に延伸する。結果は表7に与えられている。

延伸度	初期モジュラス	Eモジュラス (80%)	引張り強さ (GPa)	破断時伸び (%)	融点 ℃
—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)	℃

17	29.4	33.3	0.83	3.6	267
24	31.1	38.5	1.55	5.0	271

実施例VIII

20mlのヘキサフルオロイソプロパノール中における5グラムのコポリマーAの溶液を室温で加圧して平坦なフィルムを得る。アセトンで抽出し、乾燥した後、フィルムを220℃でポスト加圧する。フィルムの融点は261℃である。このポスト加圧フィルムを、ある方向に、それぞれ240℃および280℃で2段階に延伸する。結果は表8に与えられている。

表7

延伸度	初期モジュラス	Eモジュラス (80%)	引張り強さ (GPa)	破断時伸び (%)
—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)
14	12.3	21.7	0.58	3.9
14	14.1	21.7	0.88	4.5
13	12.9	20.8	0.71	4.3

実施例IX

20mlのヘキサフルオロイソプロパノール中における5グラムのコポリマーAの溶液を、室温で直径0.5mmの紡糸穴を通して紡糸し、繊維を得、これをアセトン浴中に通す。抽出し、乾燥した後、この繊維をN<sub>2</sub>環境中にて、それぞれ240℃、260℃および280℃で3段階に延伸する。様々な試験片についての結果は表8に与えられている。

表 8

延伸度	初期	Eモジュラス	引張り強さ	破断時伸び
	モジュラス (80%)			
—	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(%)
15	32.8	43.6	1.5	3.7
18	37.4	52.2	1.8	3.5
21	40.7	60.3	2.1	3.6
20	36.0	58.1	2.2	4.0

## 実験例 X

100mlの2-クロロフェノール中における2グラムのコポリマーAの溶液を、室温で厚さ2mmのペトリ皿中にキャストニングする。このペトリ皿上にメチルエチルケトン蒸気を通すことにより、取り扱うことができるフィルムが得られる。アセトンで抽出し、乾燥した後、フィルムを220℃で12倍に延伸する。Eモジュラス(80%)は27.3 GPa、初期モジュラスは19.4 GPaおよび引張り強さは1.05 GPaである。次いで、このフィルムをさら

コポリマーAを、N<sub>2</sub>環境中にて、280℃の温度および80バールの圧力で4分間加圧し、厚さ0.7mmの平坦なフィルムを得る。このフィルムは濃褐色に変色する。このフィルムは高温で延伸することができるが、ポリマーの融点である280℃より高いと流動効果を示さず、弾性的な挙動を示し、延伸後に元の寸法に戻る。この挙動は、おそらく、この材料の架橋および分解により生じるのであろう。コポリマーBを280℃の温度および80バールの圧力で2分間加圧して厚さ0.3mmの薄いフィルムを形成する。この材料を225℃で延伸する。結果を表9に示す。この材料は240℃で延伸できないことが見出されている。

に14倍まで延伸する。Eモジュラス(80%)は32.3 GPa、

初期モジュラスは29.6 GPaおよび引張り強さは1.25 GPaである。

## 比較実験 A

コポリマーAを280℃の溶融物として、ゲットフェルト・ヴィスコスタ(Gottfert ViscoTester)1500から紡糸する。ヴィスコスタ中で4分間加温した後、繊維を形成しない黄褐色粉末が紡糸口から噴出する。280℃でも同様に粉末が得られる：この粉末はそれほど変色しないが、やはりコヒーレント繊維を形成しない。温度を240℃まで、すなわちポリマーの融点よりも低く下げると、ヴィスコスタが供給することのできる最大圧力は、ポリマーを加圧して紡糸口に通すには不十分である。

## 比較実験 B

コポリマーBは比較例Aの方法により紡糸される。この場合にも、変色した粉末が得られ、繊維は得られない。

## 比較実験 C

表 9

延伸度	Eモジュラス	引張り強さ	破断時伸び
	(80%)		
	(GPa)	(GPa)	(%)
8	4.3	0.41	7.4
9	5.3	0.42	6.3
11	6.4	0.36	4.8

平成3年11月18日

特許庁長官 殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/NL90/00072

## 2. 発明の名称

一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーのコポリマー製の細長い物体およびその製造方法

## 3. 特許出願人

住所 オランダ国6167、アー・セー・グリーン、  
メインウェヒ1番

名称 スタミカーボン・ベスローテン・フェンノートシャッブ

## 4. 代理人

住所 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
ツイン21 MIDタワー内

氏名 弁理士(6214) 青 山 満



## 5. 補正書の提出年月日

1991年5月7日

## 6. 添付書類の目録

(1)補正書の翻訳文

方式  
審査

1 通

特とする請求項1～6の1つに記載の物体。

8. 100℃にてm-クレゾール中で測定されたコポリマーの固有粘度が少なくとも1dl/gである、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの交互コポリマーから、その溶液を該溶液の溶解点より高い温度で該溶液からなる物体に転化することにより細長い物体を製造する方法であって、

該溶液からなる物体が、該コポリマーからなる溶媒含有物体に転化され、

90%と99.9%との間の溶媒が、該コポリマーからなる溶媒含有物体から除去され、次いで

このようにして得られた物体が該コポリマーの融点より低い温度で延伸されることを特徴とする一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの交互コポリマー製の細長い物体の製造方法。

9. コポリマーが一酸化炭素-エテンコポリマーであることを特徴とする請求項8記載の方法。

10. 溶媒の双極子モーメントが $3 \times 10^{-30}$ クーロン・メートル

1. 弾性率が少なくとも30GPaであることを特徴とする、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの配向交互コポリマー製の細長い物体。

2. 引張り強さが少なくとも1.2GPaであることを特徴とする請求項1記載の物体。

3. 弾性率が少なくとも35GPaであることを特徴とする請求項1または2記載の物体。

4. 引張り強さが少なくとも1.5GPaであることを特徴とする請求項1～3の1つに記載の物体。

5. 引張り強さが少なくとも2.0GPaであることを特徴とする請求項1記載の物体。

6. コポリマーが一酸化炭素-エテンコポリマーであることを特徴とする請求項1～5の1つに記載の物体。

7. コポリマーの固有粘度が少なくとも1dl/gであることを特

と $9 \times 10^{-30}$ クーロン・メートルとの間であり、溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータが16MPa<sup>1/2</sup>と27MPa<sup>1/2</sup>との間であることを特徴とする請求項8または9記載の方法。

11. 溶媒が、フェノール、ピロール、2-クロロフェノールおよび3-クロロフェノールからなる群から選択されることを特徴とする請求項10記載の方法。

12. 溶液中のコポリマー濃度が0.5重量%と50重量%の間であることを特徴とする請求項8～11の1つに記載の方法。

13. 溶液中のコポリマー濃度が10重量%と35重量%の間であることを特徴とする請求項12記載の方法。

14. ゲル化溶媒が用いられ、溶液からなる物体が溶液のゲル化点より低く冷却されることを特徴とする請求項8記載の方法。

15. 延伸が、少なくとも16GPaの弾性率を有する物体を得るの充分な延伸量まで行われることを特徴とする請求項8～14の1つに記載の方法。

16. 延伸が、二軸的に、および少なくとも一方向には、その方

向において少なくとも0.3 GPaの引張り強さおよび少なくとも  
3.5 GPaの弾性率を有する物体を得るのに充分な延伸度まで行  
われることを特徴とする請求項8～15の1つに記載の方法。  
17. 引張り強さが少なくとも0.5 GPaであり、弾性率が少な  
くとも5 GPaであることを特徴とする請求項18記載の方法。  
18. 二軸延伸により二方向に配向しており、少なくとも一方方  
向において少なくとも0.3 GPaの引張り強さおよび少なくとも3.  
5 GPaの弾性率を有することを特徴とする、配向した一酸化炭素  
コポリマー製の物体。  
19. 引張り強さが少なくとも0.5 GPaであり、弾性率が少な  
くとも5 GPaであることを特徴とする請求項18記載の物体。

1. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER According to International Patent Classification (IPC) in its latest edition: <b>IPC<sup>5</sup>, D 01 F 6/30, C 08 J 5/18</b>		
2. OTHER RELEVANT INFORMATION Classification Number: <b>IPC<sup>5</sup> D 01 F, C 08 J</b>		
3. DOCUMENTS DISCLOSED TO THE EXAMINER Category 1: Documents in Japanese, in which substantial, direct contributions of the invention are made.		
P, X	EP, A, 0360358 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MIJ.) 28 March 1990 see whole document	1-17
A	EP, A, 0310171 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MIJ.) 3 April 1989 cited in the application	
A	EP, A, 0211671 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MIJ.) 11 March 1987 see claims; column 6, lines 47-56	1
A	US, A, 4076911 (D. H. FENTON) 26 February 1978 see claims; column 3, lines 16-22	1
4. CITATIONS Date of the latest contribution of the international search: <b>27th August 1990</b> International Searching Authority: <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b> Date of the latest contribution of the international search: <b>27th August 1990</b> International Searching Authority: <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b> Date of the latest contribution of the international search: <b>27th August 1990</b> International Searching Authority: <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b>		

This report contains the results of the search conducted by the international searching authority. The results are as contained in the European Patent Office (EPO) file as of 17/09/90. The European Patent Office is not responsible for the accuracy of the information contained in this report.

Patent number as in search report	Publication date	Patent number as in search report	Publication date
EP-A- 0360358	28-03-90	AU-A- 4158989	28-03-90
EP-A- 0310171	03-04-89	AU-A- 2290688	06-04-89
		JP-A- 1124617	17-05-89
EP-A- 0211671	11-03-87	AU-B- 585037	09-05-89
		AU-A- 6188686	05-03-87
		JP-A- 62053132	09-03-87
		US-A- 4868282	19-09-89
		US-A- 4880903	14-11-89
US-A- 4076911	28-02-78	None	

For more details please refer to the Official Journal of the European Patent Office, No. 13/90

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)10月14日

【公表番号】特表平4-505344

【公表日】平成4年(1992)9月17日

【年通号数】

【出願番号】特願平2-508446

【国際特許分類第6版】

C08J 5/18 CFJ

D01F 6/30

// D01F 6/04

【F1】

C08J 5/18 CFJ 9267-4F

D01F 6/30 7633-3B

6/04 B 7633-3B

## 手続補正書

平成 9 年 5 月 8 日

特許庁長官様

1. 事件の番号

平成9年特許第508446号

2. 補正をしようとする

事件との関係 特許出願人

名称 テーエスエム・ナムローゼ・フエンノートシャッブ

3. 代理人

住所 〒540  
大阪府大阪市中央区船場1丁目3番7号 1NDビル  
電話 (06)949-1151  
FAX (06)949-4301

氏名 片岡士 (6214) 青田 勇

4. 補正対象書類名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

請求の範囲

【明記】

補正した請求の範囲

1. 弾性率が少なくとも30 GPaであることを特徴とする、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの配向交互コポリマー製の細長い物体。

2. 引張り強さが少なくとも1.2 GPaであることを特徴とする請求項1記載の物体。

3. 弾性率が少なくとも35 GPaであることを特徴とする請求項1または2記載の物体。

4. 引張り強さが少なくとも1.5 GPaであることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項記載の物体。

5. 引張り強さが少なくとも2.0 GPaであることを特徴とする請求項1記載の物体。

6. コポリマーが一酸化炭素-エチレンコポリマーであることを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項記載の物体。

7. コポリマーの炭素含量が少なくとも1d1/gであることを特徴とする請求項1〜6のいずれか1項記載の物体。

8. 100℃にて0-10℃で調整されたコポリマーの炭素含量が少なくとも1d1/gである、一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの交互コポリマーから、その溶液を該溶液の溶解点より高い温度で該溶液からなる物体に転化することにより細長い物体を製造する方法であって、

該溶液からなる物体を、該コポリマーからなる溶媒含有物体に転化し、

90℃と90.9℃との間の温度を、該コポリマーからなる溶媒含有物体から除去し、次いで

このようにして得られた物体を該コポリマーの融点より低い温度で冷却することとを特徴とする。

一酸化炭素およびオレフィン性不飽和モノマーの交互コポリマー製の細長い物体の製造方法。

9. コポリマーが一酸化炭素-エチレンコポリマーであることを特徴とする請求

項8記載の方法。

10. 溶解の装置として、 $3 \times 10^{-3}$  クーロン・メートルと  $5 \times 10^{-3}$  クーロン・メートルとの間であり、溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータが  $1.6 \text{ MPa}^{1/2}$  と  $2 \text{ MPa}^{1/2}$  との間であることを特徴とする請求項8または9記載の方法。

11. 溶解が、フェノール、ピロール、2-タロフェノールおよび3-クロロフェノールからなる群から選択されることを特徴とする請求項10記載の方法。

12. 溶解中のコポリマー濃度が、5重量%と50重量%との間であることを特徴とする請求項8~11のいずれか1項記載の方法。

13. 溶解中のコポリマー濃度が10重量%と35重量%との間であることを特徴とする請求項12記載の方法。

14. ギル化装置を用い、溶解からなる物体を溶媒のギル化点より低く冷却することを特徴とする請求項8記載の方法。

15. 延伸率、少なくとも  $1.6 \text{ GPa}$  の弾性率を有する物体を得るの充分な延伸速度で行うことを特徴とする請求項8~14のいずれか1項記載の方法。

16. 延伸率、二軸的に、しかも、少なくとも一方向には、その方向において少なくとも  $0.3 \text{ GPa}$  の引張り強さおよび少なくとも  $3.5 \text{ GPa}$  の弾性率を有する物体を得るのに充分な延伸速度で行うことを特徴とする請求項8~15のいずれか1項記載の方法。

17. 引張り強さが少なくとも  $0.5 \text{ GPa}$  であり、弾性率が少なくとも  $5 \text{ GPa}$  であることを特徴とする請求項16記載の方法。

18. 二軸延伸により二方向に配向しており、少なくとも一方向において少なくとも  $0.3 \text{ GPa}$  の引張り強さおよび少なくとも  $3.5 \text{ GPa}$  の弾性率を有することを特徴とする、配向した一酸化炭素ポリマー製の物体。

19. 引張り強さが少なくとも  $0.5 \text{ GPa}$  であり、弾性率が少なくとも  $5 \text{ GPa}$  であることを特徴とする請求項18記載の物体。